



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 247 912 A1

4(51) C 08 K 5/41

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 K / 288 941 5

(22) 09.04.86

(44) 22.07.87

(71) Technische Universität Dresden, 8027 Dresden, Mommsenstraße 13, DD

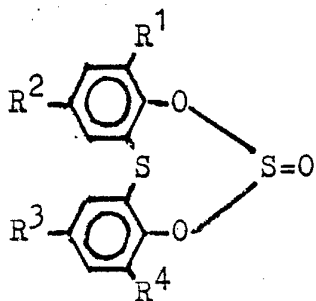
(72) König, Thomas, Dipl.-Chem.; Menzel, Alix; Noack, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schwetlick, Klaus, Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem, DD

(54) Verfahren zur Stabilisierung von organischen Verbindungen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung organischer Verbindungen wie Polymere, flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe oder anderer leichtoxidierbarer organischer Stoffe gegen oxidativen Abbau. Ziel der Erfindung ist es, mit einem ökonomisch günstigen Verfahren die Stabilität von organischen Verbindungen gegen oxidativen Abbau zu erhöhen. Die Aufgabe besteht darin, wirksame, verträgliche, nichtfärbende und untoxische Stabilisatoren einzusetzen. Erfindungsgemäß wird dies durch das Zumischen von 6-Oxo-dibenzo-[d,g]-[1,3,2,6]-dioxadithiocinderivaten zu den zu stabilisierenden Stoff vor dessen thermooxidativen Belastung erreicht.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Stabilisierung von organischen Verbindungen, z.B. Polymere, wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyren, Polyester, Polyether und andere, monomere flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe wie Cumen oder Tetralin und weitere leichtoxidierbare organische Stoffe gegen oxidativen Abbau, **gekennzeichnet dadurch**, daß dem zu stabilisierenden Stoff ein 6-Oxo-dibenzo-[d,g]-[1,3,2,6]-dioxadithiocinderivat der allgemeinen Formel



zugesetzt wird, wobei die Reste

R^1 ; R^2 ; R^3 ; R^4 = Wasserstoff, Alkyl-, Aralkyl-, Aryl- und/oder Alkarylgruppen darstellen können.

2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Stabilisatoren in einer Konzentration von 0,01 bis 3 Ma.-% bezogen auf den zu stabilisierenden Stoff zu einem beliebigen Zeitpunkt vor dessen thermooxidativen Belastung zugesetzt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die erfindungsgemäßen Stabilisatoren in Kombination mit anderen als Stabilisatoren verwendeten Verbindungen, wie Phenole, Amine und Phosphorderivaten zugesetzt werden können.
4. Verfahren nach Punkt 1-3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der zu stabilisierende Stoff ein Gemisch ist, welches mindestens einen Polymer oder monomeren flüssigen oder festen Kohlenwasserstoff oder eine andere leichtoxidierbare organische Verbindung enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von organischen Verbindungen, z.B. Polymere, wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyren, Polyester, Polyether und andere, monomere flüssige oder feste Kohlenwasserstoffe, wie Cumen oder Tetralin und weitere leichtoxidierbare organische Stoffe gegen oxidativen Abbau.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Organische Verbindungen, speziell Polymere, unterliegen vielfältigen Umwelteinflüssen. Dabei nehmen thermisch und/oder photochemisch ausgelöste Oxidationsprozesse einen breiten Raum ein. Diese Reaktionen bewirken eine Verschlechterung der anwendungstechnischen Parameter, die bis zur vollständigen Unbrauchbarkeit führen können. Für die Verwendung der Polymere bei höheren Temperaturen, aber auch für die bei der Herstellung und Verarbeitung auftretenden thermischen Belastungen müssen Polymere und andere organische Verbindungen mit Antioxidantien stabilisiert werden. Die wichtigsten Antioxidantien sind dabei Phenole und Phosphite, aber auch Amine, Thioether und andere Stickstoff- und Schwefelverbindungen nehmen einen breiten Raum ein (R. Gächter, H. Müller; „Plastics Additives Handbook“; Carl Hanser Verlag, München 1985).

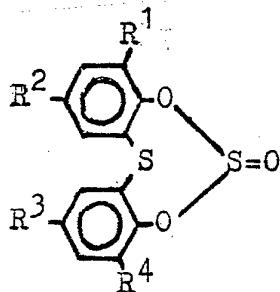
Eine optimale, allen Belangen gerecht werdende Stabilisierung mit einem Stabilisator konnte bisher noch nicht erreicht werden. Für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete werden deshalb eine Vielzahl von Antioxidantien bzw. Antioxidansgemische benötigt. Wichtige Auswahlkriterien sind dabei Polymerverträglichkeit, Effektivität, Verfärbungsneigung, Toxizität, Handhabbarkeit und Lagerfähigkeit des Stabilisators.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, mit einem ökonomisch günstigen Verfahren die Stabilität von organischen Verbindungen gegen oxidativen Abbau zu erhöhen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung ist es, organische Verbindungen vor Oxidationsvorgängen zu schützen und damit einer Veränderung physikalischer und anwendungstechnischer Parameter vorzubeugen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der organischen Verbindung bzw. dem Gemisch mit mindestens einer organischen Verbindung 0,01 bis 3 Ma.-%, bezogen auf den zu stabilisierenden Stoff, eines 6-Oxo-dibenzo-[d,g]-[1,3,2,6]-dioxadithiocinderivates der allgemeinen Formel



zugesetzt werden, wobei die Reste

R^1 ; R^2 ; R^3 ; R^4 = Wasserstoff, Alkyl-, Aryl-, Alkaryl- und/oder Alkarylgruppen darstellen können.

Die Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindungen erfolgt allein oder in Kombination mit anderen Stabilisatoren zu einem beliebigen Zeitpunkt vor der thermooxidativen Belastung der zu stabilisierenden organischen Verbindung.

Die Vorteile des Verfahrens bestehen darin, daß ein wirksamer Schutz vor oxidativen Abbaureaktionen erreicht wird. Dies wird durch einen direkten Eingriff der Verbindungen in den Abbauprozess und ihre Fähigkeit zur Zersetzung der autokatalytisch wirkenden Hydroperoxide erreicht. Des weiteren sind die Verbindungen im angegebenen Konzentrationsbereich gut verträglich mit den zu stabilisierenden Verbindungen, nichtfärbend und untoxisch.

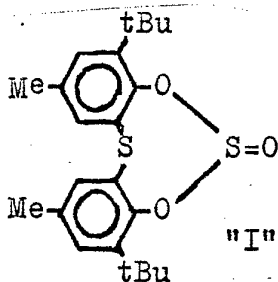
Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Unstabilisiertes Polypropylenpulver wird mit 0,05 mol/kg (= 2,6 Ma.-%) Tris-(2-tert-butyl-4-methylphenyl)phosphit innig vermischt. Von dieser Mischung werden Proben zu je 40 mg in reinem Sauerstoff auf 180°C erhitzt. Die Proben beginnen nach 240 min Sauerstoff aufzunehmen mit einer Geschwindigkeit die 70% der von unstabilisierten Polypropylen entspricht.

Beispiel 2

Unstabilisiertes Polypropylenpulver wird mit 0,05 mol/kg (= 2,0 Ma.-%) 4,8-Di-tert-butyl-2,10-dimethyl-6-oxo-dibenzo-[d,g]-[1,3,2,6]-dioxadithiocin (Formel I) innig vermischt. In reinem Sauerstoff beginnt die Sauerstoffaufnahme (Oxidation) der Proben zu je 40 mg bei 180°C nach 3750 min mit einer Geschwindigkeit von 10% der von unstabilisierten Polypropylen.



Beispiel 3

Ein Gemisch aus 2,5 ml Cumen, 7,5 ml Chlorbenzen und 3 Ma.-% der erfindungsgemäßen Verbindung nach Formel I (s. Beisp. 2) wird in reinem Sauerstoff auf 65°C erhitzt. Zur Initiierung der Autoxidation werden 0,16 g AIBN zugegeben. Die Sauerstoffaufnahme der Probe beginnt nach 160 min (unstabilisiert nach 10 min) mit einer Geschwindigkeit die 30% von der des unstabilisierten Cumen-Chlorbenzen-Gemisches beträgt.